

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-151341

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl.

C09D 9/00

(21)Application number : 07-311096

(71)Applicant : DAIKEN KASEI KK

(22)Date of filing : 29.11.1995

(72)Inventor : MIWA KATSUYASU

## (54) PEELING AGENT FOR COATING FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a peeling agent for coating film exhibiting excellent peeling performance in high workability without using a chlorine-containing organic solvent in the peeling of a coating film from the surface of an aluminum substrate.

SOLUTION: This peeling agent contains 0.01-10wt.% of ammonium fluoride and/or hydrogen ammonium fluoride, a water-soluble solvent such as benzyl alcohol or formic acid to dissolve the above ammonium salt and, as necessary, a surfactant such as dodecylbenzenesulfonic acid and an additive such as water. The coating film on an aluminum article can be peeled in a relatively short time by immersing the aluminum article in the peeling agent. The agent can be produced without using a chlorine-containing organic solvent such as methylene chloride to improve the handling workability and suppress the undesirable influence on the environment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-151341

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 9/00	P S S		C 0 9 D 9/00	P S S

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平7-311096	(71)出願人	595168130 大研化成株式会社 岐阜県揖斐郡揖斐川町三輪1397の4
(22)出願日	平成7年(1995)11月29日	(72)発明者	三輪 勝康 岐阜県揖斐郡揖斐川町志津山字東島307の 14 大研化成株式会社岐阜工場内
		(74)代理人	弁理士 恩田 博宣

(54)【発明の名称】 塗膜剥離剤

(57)【要約】

【課題】アルミニウム系基材表面の塗膜を剥離するに際し、塩素系有機溶剤を用いずに、作業性に優れ、優れた剥離性能を発揮しうる塗膜剥離剤を提供する。

【解決手段】塗膜剥離剤は、0.01重量%以上10重量%未満のフッ化アンモニウム及び酸性フッ化アンモニウムの少なくとも一方と、それを溶かすためのベンジルアルコール、蟻酸等の水溶性溶媒と、場合によって配合されるドデシルベンゼンスルホン酸等の界面活性剤や、水等の添加物とを含む。塗膜を有するアルミニウム製品を当該塗膜剥離剤中に浸漬した場合には、当該塗膜は比較的短時間で剥離しうる。また、塩化メチレン等の塩素系有機溶剤を用いなくて済み、取扱い作業性の向上、環境に及ぼされる悪影響の低減が図られうる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム系基材の表面に形成されてなる塗膜を剥離するための塗膜剥離剤であって、

0.01重量%以上10重量%未満のフッ化アンモニウム及び酸性フッ化アンモニウムの少なくとも一方と、前記フッ化アンモニウム及び酸性フッ化アンモニウムの少なくとも一方を溶かすための水溶性溶媒とを含むことを特徴とする塗膜剥離剤。

【請求項2】 請求項1に記載の塗膜剥離剤において、さらに、界面活性剤を含ませたことを特徴とする塗膜剥離剤。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の塗膜剥離剤において、

さらに、キレート化剤を含ませたことを特徴とする塗膜剥離剤。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の塗膜剥離剤において、

前記水溶性溶媒は、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ベンジルアルコール、 $\gamma$ -ブチラクトン、蟻酸、酢酸及びプロピオン酸のうち少なくとも1つを含んでいることを特徴とする塗膜剥離剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗膜剥離剤に係り、詳しくは、アルミニウム系基材の表面に形成されてなる塗膜を剥離するための塗膜剥離剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、アルミホイール、アルミ建材等のアルミニウム製品は、アルミニウム系の基材の表面に塗膜が形成されることにより構成されている。このような製品において、塗装不良品の再塗装や、着色変更等を行う場合には、一旦硬化した塗膜を基材表面から剥離する必要がある。

【0003】このように一旦硬化した塗膜は、架橋により分子が3次元結合しており、極めて強固である。かかる強固な塗膜を剥離する方法としては、塩化メチレンを主剤とする塗膜剥離剤によるものが一般的に採用されていた。

【0004】ところで、上記の塗膜剥離剤においては、塩化メチレンを主剤としていたことから、環境への影響を懸念する必要がある。そのため、当該塩化メチレン等の塩素系有機溶剤の使用を制限するというユーザーの意向が強まってきているものも事実である。

【0005】このように、塩化メチレン等を用いずに塗膜を剥離する方法としては、ブラスト材を塗膜表面に投射する方法、苛性アルカリとジエチレングリコール系溶剤との混合液中に、80℃以上の高温下で塗膜製品を浸

漬させる方法、及び、濃硫酸中に塗膜製品を浸漬させる方法等が知られている。

【0006】しかし、上記ブラスト処理方法では、作業効率が悪く、苛性アルカリ等の混合液中に浸漬させる方法では、アルミニウム基材が著しくエッチングされてしまう。また、濃硫酸中に浸漬させる方法では、作業の安全性の面で問題があった。これらのことから、上記いずれの方法も、積極的に採用されるべき方法とはいえない。

【0007】これに対し、特開平5-78608号公報においては、ベンジル（又はメチルベンジル）アルコールのエステル、同アルコール及び蟻酸を含む系よりなる塗膜剥離剤を使用した塗膜剥離方法が記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記公報に開示された技術では、確かに塩化メチレン等の塩素系有機溶剤を使用しないで済むものの、塗膜剥離効果は、未だ充分なものとはいえなかった。すなわち、アルミニウム基材の表面に形成された塗膜を完全に剥離するのに、著しく時間を要していた。

【0009】本発明は前述した事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、アルミニウム系基材の表面に形成された塗膜を剥離するための塗膜剥離剤において、塩素系有機溶剤を用いることなく作業性に優れ、かつ、優れた剥離性能を発揮しうる塗膜剥離剤を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の問題点を解消するべく鋭意検討した結果、本発明に完成するに至った。すなわち、本発明のうち、特に請求項1に記載の発明においては、アルミニウム系基材の表面に形成されてなる塗膜を剥離するための塗膜剥離剤であって、0.01重量%以上10重量%未満のフッ化アンモニウム及び酸性フッ化アンモニウムの少なくとも一方と、それを溶かすための水溶性溶媒とを含むことをその要旨としている。

【0011】また、請求項2に記載の発明では、請求項1に記載の塗膜剥離剤において、さらに、界面活性剤を含ませたことをその要旨としている。併せて、請求項3に記載の発明では、請求項1又は2に記載の塗膜剥離剤において、さらに、キレート化剤を含ませたことをその要旨としている。

【0012】加えて、請求項4に記載の発明では、請求項1～3のいずれかに記載の塗膜剥離剤において、前記水溶性溶媒は、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ベンジルアルコール、 $\gamma$ -ブチラクトン、蟻酸、酢酸及びプロピオン酸のうち少なくとも1つを含んでいることをその要旨としている。

【0013】本発明において用いられるフッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F}$ )、酸性フッ化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ) の少なくとも一方と、水溶性溶媒とを含む塗膜剥離剤によれば、塩化メチレン等の塩素系有機溶剤を用いずとも、穏やかな条件でアルミニウム系の基材の素地を傷めることなく、塗膜を剥離することができる。ここで、本発明で用いられるフッ化アンモニウム及び酸性フッ化アンモニウムの少なくとも一方の配合量は、0.01重量%以上10重量%未満である必要がある。配合量が0.01重量%未満の場合には、塗膜の剥離効果が劣ったものになってしまうおそれがある。また、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウムの配合量が10重量%以上の場合には、逆に水溶性溶媒の配合比が小さくなってしまい、これらが水溶性溶媒に溶けきらないおそれがある。

【0014】また、水溶性溶媒の種類としては、当該溶媒が、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウムを溶解する能力があることは勿論のこと、水への溶解性が100gの水に対し1g以上溶解されうるものから適宜選択することができる。

【0015】具体的な水溶性溶媒としては、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ベンジルアルコール、 $\gamma$ -ブチラクトン、蟻酸、酢酸及びプロピオン酸の単体或いはこれらの組合せを挙げることができる。なお、より一層強力な剥離力が必要とされる場合には、これのうち、特に、蟻酸、酢酸、プロピオン酸の少なくとも1つと、これと他の溶媒とを組合せたものが好適に用いられる。

【0016】また、本発明における塗膜剥離剤は、従来の剥離剤に比べ、引火されにくいという性質を有している。また、塗膜剥離剤に水が加えられている場合には、より一層引火されにくいものとなるため、取扱上にも望ましいものとなる。さらに、水が加えられてた場合には、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウムの溶解性を向上させることができるという点でも望ましい。

【0017】さらに、本発明における塗膜剥離剤には、界面活性剤が必要に応じて配合されうる。当該界面活性剤の配合により、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウムの水溶性溶媒に対する溶解性の向上が図られうる。この界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシアロピレンブロックポリマー等が挙げられる。なお、界面活性剤の好ましい配合比としては、0.1~3重量%であり、より好ましくは、0.5~1.5重量%である。

【0018】併せて、本発明における塗膜剥離剤には、キレート化剤が必要に応じて配合されうる。当該キレート化剤の配合により、アルミニウム系基材の素地の過度なエッチングが抑制されうる。このキレート化剤として

は、例えば、EDTA等のポリアミノカルボン酸類、クエン酸等のオキシカルボン酸類、縮合リン酸塩等が挙げられる。なお、キレート化剤の好ましい配合比としては、0.01~1重量%であり、より好ましくは、0.03~0.3重量%である。

【0019】さて、上記のように構成されてなる塗膜剥離剤は、公知の方法によって使用に供される。すなわち、容器中に塗膜剥離剤を満たし、これに塗膜の形成されてなるアルミニウム製品等を浸漬することにより、塗膜が剥離されうる。なお、この際、剥離剤を40℃~60℃程度に加温することは、剥離時間の短縮化を図る上で好ましい。

【0020】また、上記浸漬工程を経ることによって塗膜が剥離されたアルミニウム系基材は、水洗工程に供される。この水洗は、アルミニウム系基材の表面に付着した塗膜剥離剤を除去するとともに、剥離してはいるものの、基材表面に残存している塗膜を除去する目的で行われるものである。一般には、当該水洗工程では、所定の圧力を有するジェットウォータが基材表面に噴霧される。この際、本発明の塗膜剥離剤が水溶性であること、また、場合によっては界面活性剤が添加されていることから、基材表面に付着していた塗膜剥離剤は当該水洗工程において容易に、かつ、確実に除去されうる。なお、水洗に使用された、フッ化物を含有する水の処理については、公知の技術で現在の排水規制に十分対応可能であり、経済的にも大きな負担となるものではない。

【0021】さて、本発明の塗膜剥離剤は、アルミニウム系基材の表面に塗膜が形成されたものである。塗膜としては、通常の方法により塗装、焼き付け硬化といった一連の塗膜形成工程を経たものが一般的である。また、塗膜は、単に1つの層よりなる場合に加えて、プライマー層及び上塗り塗膜層よりなるものであってもよい。

【0022】塗膜を形成するために用いられる塗料については、何ら限定されるものではないが、例えば、アクリル樹脂系、メラミン樹脂系、ウレタン樹脂系等の各種アルミニウム用塗料が挙げられる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明における塗膜剥離剤を具体化した実施の形態について詳細に説明する。

【0024】(実施例1~5) 界面活性剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸を1重量%、水溶性溶媒としてベンジルアルコールを49~69重量%、同じく蟻酸を0~24重量%、同じく $\gamma$ -ブチラクトンを0~30重量%、同じくジエチレングリコールモノエチルエーテルを0~20重量%、水を0.9~5.9重量%、そして、フッ化アンモニウム又は酸性フッ化アンモニウムを0.1重量%を備えた5種類の塗膜剥離剤を用意した。そして、各塗膜剥離剤を容器内に満たし、その温度を25℃に設定するとともに、当該塗膜剥離剤中にテストピースを浸漬させた。なお、テストピースとしては、市販

のアルミニウム建材にアルマイト加工を施した後、アクリルクリアコートを塗装し、塗膜を形成したものをを用いた。

【0025】(比較例1～4及び比較例5、6)比較例1～4としては、界面活性剤として、上記実施例1～5と同様にドデシルベンゼンスルホン酸を1重量%、水性溶媒としてベンジルアルコールを48.1～69.1重量%、同じく蟻酸を0～24重量%、同じくγ-ブチラクトンを0～30重量%、同じくジエチレングリコールモノエチルエーテルを0～20重量%、水を0.9～5.9重量%を備え、かつ、フッ化アンモニウム又は酸性フッ化アンモニウムを一切含まない4種類の塗膜剥離剤を用意した。また、比較例5、6としては、界面活性剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸を1重量%、

水性溶媒としてベンジルアルコールを49又は3重量%、同じく蟻酸を16又は21重量%、同じくγ-ブチラクトンを30又は20重量%、同じくジエチレングリコールモノエチルエーテルを0又は10重量%、水を3.995又は15重量%を備え、かつ、フッ化アンモニウムを0.001重量%又は15重量%を含む2種類の塗膜剥離剤を用意した。そして、各塗膜剥離剤を容器内に満たし、その温度を上記実施例1～5と同様25℃に設定するとともに、当該塗膜剥離剤中に実施例1～5と同様のテストピースを浸漬させた。

【0026】そのときの塗膜の剥離状態を調べた結果を表1に示す

【0027】

【表1】

	各種成分(重量%)							剥離状態(分後)		
	DBA	BA	水	蟻酸	γ-ブ	ジエ	A, B	5	10	100
実施例1	1	69	5.9	24			A0.1	△	○	—
実施例2	1	69	5.9	24			B0.1	○	—	—
実施例3	1	49	3.9	16	30		A0.1	△	○	—
実施例4	1	49	3.9	16	30		B0.1	○	—	—
実施例5	1	48	0.9		30	20	A0.1	×	△	○
比較例1	1	69.1	5.9	24				×	×	△
比較例2	1	49.1	3.9	16	30			×	×	△
比較例3	1	48.1	0.9		30	20		×	×	△
比較例4	1	69	5.9	その他：フッ酸 0.1				○	基材黒変色	
比較例5	1	49	3.995	16	30	A 0.005		×	×	△
比較例6	1	3	30	21	20	10	A 15	×	×	△

①表中、DBA は、ドデシルベンゼンスルホン酸(界面活性剤)を

BA は、ベンジルアルコールを

γ-ブ は、γ-ブチラクトンを

ジエ は、ジエチレングリコールモノエチルエーテルを

A は、フッ化アンモニウムを

B は、酸性フッ化アンモニウムをそれぞれ示す。

②表中、○は、ほぼ全量の塗膜が剥離したことを

△は、一部の塗膜が剥離したことを

×は、塗膜が全く剥離しなかったことをそれぞれ示す。

上記表1に示すように、本実施の形態における塗膜剥離剤(実施例1～5)によれば、従来一般に用いられていた塩素系有機溶剤を用いなくとも、極めて優れた剥離性能を有することがわかる。

【0028】また、塩素系有機溶剤を用いないため、環境への悪影響を抑制することができ、これとともに、取扱いに際しての作業性の向上及び設備コストの低減をも図ることができる。

【0029】これに対し、比較例1～3の如く、フッ化アンモニウム又は酸性フッ化アンモニウムのいずれをも含まない場合には、塗膜の剥離性能に劣ったものとなってしまうことがわかる。また、比較例4に示すように、フッ酸を添加した場合には、塗膜剥離性能という点では優れるものの、アルミニウム基材がエッチングされて、

基材自体が黒く変色してしまい、実用に供しえないことがわかる。

【0030】さらに、比較例5に示すように、フッ化アンモニウム等の配合量が少なすぎる場合には、剥離効果が低減されてしまうことがわかる。一方、比較例6に示すように、フッ化アンモニウム等の配合量が多すぎる場合には、フッ化アンモニウム等が水性溶媒に溶けきらず、この場合にも剥離効果が低減されてしまうことがわかる。

【0031】ここで、特許請求の範囲の各請求項に記載されないものであって、上記実施の形態等から把握できる技術的思想について以下にその効果とともに記載する。

(a) 請求項1～4に記載の塗膜剥離剤において、さら

に、水を含ませたことを特徴とする。

【0032】このような構成とすることにより、塗膜剥離剤が一層引火されにくいものとなるため、取扱上にも望ましいものとなる。さらに、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウムの溶解性を向上させることができ、本発明の効果をより確実ならしめることができる。

【0033】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、アルミニウム系基材の表面に形成された塗膜を剥離するための塗膜剥離剤において、塩素系有機溶剤を用いることなく作業性に優れ、かつ、優れた剥離性能を発揮するという従来にはない際立った効果を奏する。